

Jan ŠRŮTEK¹

NĚKTERÉ ASPEKTY VYJÁDŘENÍ TERMODYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ SMĚSÍ PLYNNÝCH LÁTEK PRO MATEMATICKÉ MODELÝ POŽÁRŮ

SOME ASPECTS OF THE DETERMINATION OF THE THERMODYNAMICS GASES MIXTURES FOR MATHEMATICAL FIRE MODELS

Abstrakt

Příspěvek se zabývá dvěma metodami stanovení termodynamických vlastností směsí plynů pro matematické modely požárů.

Speciální pozornost je věnována použití viriální stavové rovnice, která je relativně jednoduchá z hlediska výpočtu.

Klíčová slova: matematický model požáru, viriální stavové rovnice, fyzikální vlastnosti plynů.

Abstract

This article deals with two methods of the determination of the thermodynamics gases mixtures properties for mathematical fire models.

Special attention is dedicated for applying virial equation of state, which is relatively simple from computation point of view.

Key words: mathematical fire model, virial equation of state, physical properties of gases.

Úvod

Požáry patří mezi vysoce nebezpečné mimořádné události. Z hlediska potřeb studia jejich projevů a účinků je možné za požár považovat hoření šířící se nekontrolovatelně v prostoru a čase.

Hoření lze z pohledu termochemie charakterizovat jako oxidační a redukční reakce, při kterých dochází k přeměně chemické energie na tepelnou a mechanickou. Při hoření se vyskytují plyny jako hořlavé látky, oxidovadla a zplodiny hoření, a to hlavně ve směsích. Při kvazistatickém popisu děje je stav soustavy před reakcí a po reakci charakterizován stavovými vlastnostmi (hustota, tlak, teplota) látek. Vztah mezi stavovými vlastnostmi rovnovážné termodynamické soustavy je vyjádřen stavovou rovnicí pro reálné plyny, kterou lze, pomocí diferenciálních rovnic termodynamiky, využít i pro výpočet termodynamických vlastností, kterými se rozumí

¹ Ing., Masarykova univerzita, Žerotínovo nám. 9, 601 77 Brno, e-mail: srutek@rect.muni.cz

(v souladu např. s [L3]) vlastnosti související s přeměnami energie makroskopických soustav, jimiž se zabývá termodynamika. V příspěvku jsou obsaženy dvě základní metody stanovení termodynamických vlastností (vnitřní energie, entalpie a entropie) a jsou zhodnoceny možnosti jejich použití za předpokladu, že pro jednotlivé složky směsí plynů jsou známy viriální stavové rovnice.

Jednou z cest, směřující ke snížení ohrožení na životech a zdraví lidí a zvířat a snížení škod v ekonomické sféře je matematické modelování podmínek vzniku a rozvoje požáru. Při modelování požáru se v matematických modelech budou vždy vyskytovat směsi plynů. Kvalita výpočtu jejich termodynamických vlastností může podstatně ovlivnit přesnost a stabilitu výpočtu.

Rámcové postupy výpočtu termodynamických veličin směsí reálných plynů

Při výpočtu termodynamických veličin směsí reálných plynů je zásadně možné postupovat dvěma způsoby. Oba postupy předpokládají znalost stavových rovnic pro složky směsí jako reálných plynů.

- 1) Prvním postupem se nejprve pomocí stavových rovnic pro složky získá stavová rovnice pro směs jako reálný plyn. Termodynamické vlastnosti směsi se pak počítají obdobně jako pro čisté látky, tj. nejprve se vypočítá veličina pro ideální plyn a k ní se připočte korekce na neideální chování.
- 2) Při použití druhého postupu se pomocí stavových rovnic reálných plynů jednotlivých složek počítají doplňkové či reziduální části termodynamických veličin složek a dále i směsi. Základem aproximací jsou termodynamické vlastnosti směsi jako ideálního plynu.

K postupu 1 i 2

Ideální plyn [L4]

Za ideální plyn je podle kinetické teorie plynů považován soubor hmotných bodů, tj. částic bez vlastního objemu, které na sebe vzájemně nepůsobí, nevykazují viskozitu ani další transportní vlastnosti, protože při jejich chaotickém pohybu nedochází ke srážkám.

Ideální plyn při velkých tlacích zaujímá nekonečně malý objem a nekondenzuje. Při velmi nízkých tlacích vykazuje vlastnosti, které mohou být pozorovány u skutečných plynů.

Z termodynamického hlediska jsou u ideálního plynu veličiny entalpie, vnitřní energie a tepelné kapacity nezávislé na tlaku a jsou pouze funkcí teploty.

Úvahy, týkající se směsi ideálních plynů, vycházejí ze dvou základních předpokladů:

- 1) Směs mezi sebou chemicky nepůsobících plynů má vlastnosti ideálního plynu a lze pro ní použít stavovou rovnici pro ideální plyn.
- 2) Každý plyn se ve směsi ideálních plynů chová tak, jako by byl v celém prostoru sám a řídí se svou stavovou rovnicí.

Pokud se zanedbá, že existují energie vzájemného působení jednotlivých složek ve směsi, pro složenou soustavu ideálních plynů platí, že vnitřní energie a entalpie soustavy jsou rovny součtu vnitřních energií a entalpií jednotlivých složek.

Stavová rovnice pro směs ideálního plynu [L2]

Pro směs ideálních plynů platí stavová rovnice

$$p.V = \left(\sum_i p_i \right) . V = p . \sum_i V_i = \left(\sum_i m_i . r_i \right) . T = m . r . T \quad (1)$$

Pro složky směsi pak platí rovnice

$$p . V_i = p_i . V = m_i . r_i . T \quad (2)$$

Pro plynovou konstantu směsi platí

$$r = \sum_i \frac{m_i}{m} . r_i = \sum_i w_i . r_i = \frac{R}{M} \quad (3)$$

V rovnicích (1 - 3) značí:

i veličinu složky,

m hmotnost směsi [kg],

M molární hmotnost směsi [kg.mol⁻¹],

p tlak směsi [Pa],

r měrnou plynovou konstantu směsi [J.kg⁻¹.K⁻¹],

R univerzální plynovou konstantu [J.mol⁻¹.K⁻¹],

T teplotu [K],

V objem směsi [m³],

w_i hmotnostní zlomek i -té složky.

Termodynamické veličiny složek směsí ideálních plynů a směsi jako ideálního plynu

Při výpočtu entalpie, vnitřní energie a entropie složek směsi jako ideálních plynů se vychází z jejich molárních standardních hodnot $H_{m,i}^\theta$, $U_{m,i}^\theta$, $S_{m,i}^\theta$. Horní index θ označuje veličinu pro standardní parametry.

Veličiny pro standardní parametry se počítají metodou statistické termodynamiky [L1]) nebo se stanovují z polynomů získaných na základě tabulkových hodnot.

Standardní parametry obvykle bývají:

$$T^\theta = 298,15 \text{ K},$$

$$p^\theta = 0,101325 \text{ MPa},$$

$$V_m^\theta = 24465,2 \text{ cm}^3 . \text{mol}^{-1}.$$

Termodynamické veličiny složek (molární entalpie $H_{m,i}^d$, molární vnitřní energie $U_{m,i}^d$ a molární entropie $S_{m,i}^{d,p}$, $S_{m,i}^{d,\rho}$ jako ideálních plynů se stanovují pro teplotu T a tlak p nebo hustotu ρ pomocí následujících vztahů:

$$H_{m,i}^{id} = H_{m,i}^{\theta} + \int_{T^{\theta}}^T C_{pm,i} \cdot dT \quad (4)$$

$$U_{m,i}^{id} = H_{m,i}^{id} - RT \quad (5)$$

$$S_{m,i}^{id,p} = S_{m,i}^{\theta} - \int_{T^{\theta}}^T \frac{C_{pm,i}}{T} \cdot dT - R \cdot \ln \frac{p}{p^{\theta}} \quad (6)$$

$$S_{m,i}^{id,\rho} = S_{m,i}^{\theta} + \int_{T^{\theta}}^T \frac{C_{vm,i}}{T} \cdot dT - R \cdot \ln \frac{\rho}{\rho^{\theta}} \quad (7)$$

Ve vztazích (4 - 7) jsou molární tepelné kapacity C_p , $C_{vm,i} = f(T)$.

Výraz $S_{m,i}^{id,p}$ platí pro aplikaci nezávislých proměnných T , p ; platí pro proměnné T , ρ . Pro ideální směs z ideálních plynů, pro kterou se předpokládá, že stavová rovnice pro ideální plyn platí pro všechny složky i pro směs, tepelné kapacity vnitřní energie a entalpie jsou dány součtem příspěvků jednotlivých složek. U entropie se musí započítat příslušný směšovací příspěvek, který je výsledkem nevratnosti při směšování.

Termodynamické veličiny pro ideální směs jsou následující:

$$C_{pm}^{id} = \sum_i x_i \cdot C_{pm,i} \quad (8)$$

$$C_{vm}^{id} = C_{pm}^{id} - R \quad (9)$$

$$H_m^{id} = \sum_i x_i \cdot H_{m,i}^{id}(T, p) \quad (10)$$

$$U_m^{id} = \sum_i x_i \cdot U_{m,i}^{id}(T, p) \quad (11)$$

$$S_m^{id,p} = \sum_i x_i \cdot S_{m,i}^{id}(T, p_i) \quad (12)$$

$$S_m^{id,\rho} = \sum_i x_i \cdot S_{m,i}^{id}(T, \rho_i) \quad (13)$$

$S_{m,i}^{id}(T, \rho_i)$ molární entropie i -té složky ve stavu ideálního plynu při teplotě T a hustotě, x_i molární zlomek i -té složky.

Ke stavové rovnici skutečných (reálných) plynů složek směsí

Stavové rovnice vyjadřují závislost $V = f(p, T)$ nebo $p = f(T, v)$. Stavových rovnice reálných plynů, teoreticky podložených, byla v minulosti vyvinuta celá řada (viz např. [L6]), přičemž tyto rovnice jsou čím složitější, čím je rozsáhlejší oblast výpočtových tlaků a teplot a čím více se tato oblast blíží ke kritickému bodu. Složitost rovnic výrazně ovlivňuje i požadovaná přesnost výsledku. Jako vhodné, pro stanovení termodynamických a transportních vlastností

pro matematické modely požáru, vyvíjené v současné době, se jeví použití viriální stavové rovnice [L7].

Viriální (mocninová) stavová rovnice se obvykle uvádí ve tvaru

$$z = \frac{P}{r.T.\rho} = 1 + B.\rho + C.\rho^2 + D.\rho^3 + \dots \quad (14)$$

kde

z kompresibilitní faktor,

B, C, D viriální koeficienty (jsou funkcí T^I nebo T).

Viriální koeficienty pak mají tvar

$$B = B_0 + \frac{B_1}{T} + \frac{B_2}{T^2} + \frac{B_3}{T^3} + \dots$$

$$C = C_0 + \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots$$

$$D = D_0 + \frac{D_1}{T} + \frac{D_2}{T^2} + \frac{D_3}{T^3} + \dots$$

kde

B_i, C_i, D_i konstanty.

Zavedením bezrozměrných proměnných

$$\omega = \frac{\rho}{\rho_k} \quad \tau = \frac{T}{T_k}$$

kde

ρ_k, T_k kritické parametry.

obdržíme

$$z = 1 + \bar{B}.\omega + \bar{C}.\omega^2 + \bar{D}.\omega^3 + \dots \quad (15)$$

kde

$$\bar{B} = \bar{b}_0 + \bar{b}_1 \left(\frac{1}{\tau} \right) + \bar{b}_2 \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 + \dots$$

$$\bar{C} = \bar{c}_0 + \bar{c}_1 \left(\frac{1}{\tau} \right) + \bar{c}_2 \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 + \dots$$

Jestliže sečteme členy se stejnými mocninami výrazu $\left(\frac{1}{\tau} \right)$, viriální stavovou rovnici obdržíme ve tvaru:

$$z = \bar{\alpha}_0 + \bar{\alpha}_1 \left(\frac{1}{\tau} \right) + \bar{\alpha}_2 \left(\frac{1}{\tau} \right)^2 + \dots \quad (16)$$

kde

$$\bar{\alpha}_0 = 1 + \bar{b}_0 \cdot \omega + \bar{c}_0 \cdot \omega^2 + \dots$$

$$\bar{\alpha}_1 = \bar{b}_1 \cdot \omega + \bar{c}_1 \cdot \omega^2 + \dots$$

$\bar{\alpha}_0, \bar{\alpha}_1$ se nazývají objemové funkce.

V [L5] je obecná stavová rovnice uvedena ve tvaru

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \tau + \beta \cdot \psi + \gamma \cdot \phi \quad (17)$$

kde

$$\alpha_0 = \sum_1^n a_i \cdot \omega^i \quad \alpha_1 = 1 + \sum_1^n b_i \cdot \omega^i \quad \beta = \sum_1^n c_i \cdot \omega^i$$

$$\gamma = \sum_1^n d_i \cdot \omega^i \quad \psi_1 = \sum_1^n \frac{l_i}{\tau^i} \quad \phi_1 = \sum_1^n \frac{f_i}{\tau^i}$$

Stavovou rovnici (17) lze volbou $\psi(\tau) = \tau^{-1}$, $\phi(\tau) = \tau^{-2}$ převést na stavovou rovnici viriální

$$\sigma = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \tau + \beta \cdot \tau^{-1} + \gamma \cdot \tau^{-2} \quad (18)$$

kterou lze dále výhodně použít.

K výběru postupu

Předpokládáme, že stavové rovnice složek jsou ve tvaru viriálních rovnic (18) nebo odpovídají obecné stavové rovnici (17). Je patrné, že již pro binární směsi by bylo velmi obtížné, vzhledem k vysokému počtu koeficientů rovnic složek, vytvořit stavovou rovnici pro směs, ze které by se stanovovaly termodynamické vlastnosti směsi. Proto je dále uveden způsob stanovení vlastností směsí na základě vlastností jednotlivých složek.

K postupu 2

Termodynamické veličiny směsí reálných plynů na základě stavových rovnic složek

Při výpočtu termodynamických veličin směsí se obvykle postupuje tak, že se nejprve vypočtou hodnoty pro směs jako ideální plyn a k nim se připočte součet korekcí na neideální chování složek.

Jsou-li známé stavové rovnice složek ve tvaru $V_{m,i} = f(p, T)$, kde p a T značí tlak a teplotu směsi, pak dle [L1] platí

$$V_m = \sum V_{m,i} \quad (19)$$

$$H_m = H_m^{id} + \sum_i x_i \cdot \left\{ \int_0^p \left[V_{m,i} - T \cdot \left(\frac{\partial V_{m,i}}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} \quad (20)$$

$$U_m = H_m^{id} - p \cdot V_m + R \cdot T \quad (21)$$

$$S_m = S_m^{id,p} + \sum_i x_i \cdot \left\{ \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial V_{m,i}}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} \quad (22)$$

Jsou-li známé stavové rovnice složek ve tvaru $p_i = f(V_m, T)$, kde V_m a T značí molární objem a teplotu směsi, pak dle [L1] platí

$$p = \sum_i p_i \quad (23)$$

$$H_m = H_m^{id} + \sum_i \int_{\frac{V_m}{x_i}}^{\infty} \left[p_i - T \cdot \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_{V_m} \right] dV_m \quad (24)$$

$$S_m = S_m^{id,\rho} + R \cdot \ln \frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} + \sum_i \int_{\frac{V_m}{x_i}}^{\infty} \left[\frac{R}{V_m} - \left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)_{V_m} \right] dV_m \quad (25)$$

Stavové a termodynamické vlastnosti směsí lze stanovit i metodami založenými na aplikaci různých empirických pravidel (např. dle [L6] metodami založenými na Amagátově zákoně, modifikovaném Amagátově zákoně, Bartlettově pravidle, Daltonově zákoně aj.).

Termodynamické veličiny složek směsi jako reálných plynů lze na základě stavových rovnic a tabulkových nebo naměřených hodnot stanovit i způsobem dle [L5], při kterém lze výhodně využít stavové rovnice (17) nebo (18) sestavené z jednoduchých mocninových funkcí. Termodynamické vlastnosti složek se počítají pomocí rovnic (26 - 30).

$$u(v, T) = u(v_0, T) + \int_{v_0}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right) - p \right] dv \quad (26)$$

$$h = u + p \cdot v \quad (27)$$

$$u(v_0, T) = u_0(T) = \int c_{v,\infty} \cdot dT + c_1 \quad (28)$$

Konstanta c_1 se určuje pro počátek funkce entalpie h na základě tabulkových hodnot. Obvykle se nulová entalpie bere ve stejném stavu, ve kterém se bere i nulová hodnota vnitřní energie u a entropie s .

Teplotní funkce $c_{v,\infty}(T)$ je integrační funkcí při $T = \text{konst.}$ Stanovuje se z podmínky, že při $\rho_0 \rightarrow 0$ má plyn vlastnosti ideálního plynu, tj. je funkcí pouze teploty. Tuto funkci lze stanovit z tabulkových hodnot $c_p(v, T)$ např. jako polynom.

$$s(v, T) = s(v_0, T) + \int_{v_0}^v \frac{\partial p}{\partial T} dv \quad (29)$$

$$s(v_0, T) = s_0(T) = \int \frac{1}{T} c_{v_0} dT + c_2 \quad (30)$$

Konstanta c_2 se určuje pro počátek funkce entropie na základě tabulkových hodnot.

Závěr

Při modelování požáru se v matematických modelech budou vždy vyskytovat směsi plynů. Pro výpočet jejich termodynamických vlastností lze zásadně použít dva postupy, přičemž pro oba se předpokládá, že jsou známy stavové rovnice pro složky směsi jako reálné plyny. Oba postupy využívají metodu aproximace chování směsi na základě vlastností složek. Pro metody, používané pro čisté látky i směsi, nelze jednoznačně vymezit pravidla jejich aplikace. Výběr vhodných postupů ovlivňuje zejména:

- a) existence či absence experimentálních nebo tabulkových hodnot a to pro všechny plyny, vyskytující se při hoření,
- b) předpokládaná oblast parametrů T, p ,
- c) požadovaná přesnost výpočtu,
- d) jednoduchost a univerzálnost metody,
- e) ověření metody srovnáním s experimentálními nebo tabulkovými hodnotami.

Jako vhodnější pro stanovení termodynamických vlastností směsi plynů v matematických modelech požáru, zaveditelných do praxe, se při použití stavové rovnice dle [L5] jeví druhá metoda.

Pro úspěch matematického modelování požáru, včetně proudění plynů při hoření, je třeba mít k dispozici základní software, spočívající v rovnicích popisujících fyzikální a chemické děje i na výpočet termodynamických vlastností látek. Vzhledem k tomu, že proudění plynů ovlivňují i nepatrné změny parametrů, což zvyšuje požadavky na přesnost výpočtu, úspěch modelování tepelných procesů i proudění závisí na možnostech řešitele získat kvalitní metodiky výpočtu.

Literatura

- [L1] SAZIMA, M. aj.: *Teplo*. Praha, SNTL, 1989.
- [L2] ENENKL, V.; HLOUŠEK, J.; JANOTKOVÁ, E.: *Termomechanika*. Brno, VUT, 1983.
- [L3] STEHLÍK, P.: *Termofyzikální vlastnosti*. Brno, VUT, 1992.
- [L4] KIRILLIN, V., A. aj.: *Techničeskaja tērmodinamika*. Moskva, 1983.
- [L5] VASSERMAN, A. A. aj.: *Tēplofizičeskie svojstva vozducha i jevo komponěntov*. Moskva, 1966.
- [L6] NOVÁK, J. P. aj.: *Termodynamické vlastnosti plynů*. Praha, VŠCHT, 2007.
- [L7] ŠRŮTEK, J.: *Uplatnění viriální stavové rovnice pro stanovení fyzikálních vlastností plynů při matematickém modelování požáru*. Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada bezpečnostní inženýrství. 2009, roč. 4, č. 1, s. 87-94.